



N 671.691

Classification Internationale :

Brevet mis en lecture le :

29 -4- 1966

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 29 octobre 1965 à 15 h. 50**au Service de la Propriété industrielle ;*

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: THE UNITED STEEL COMPANIES LIMITED,

The Mount, Broomhill, Sheffield 10, Yorkshire (Grande-Bretagne),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Purification du sable,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 30 octobre 1964.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 29 avril 1966

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général.

J. HAMELS.

Purification f sand
Case 26
B 40 694
A.D.

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite :

THE UNITED STEEL COMPANIES LIMITED

ayant pour objet : " Purification du sable "

Qualification proposée : BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée en Grande-Bretagne
le 30 octobre 1964 sous le N° 44394/64.

Le sable utilisé pour la fabrication de verre doit être extrêmement pur sinon le verre produit avec lui peut être coloré. Les fabricants de verre exigent généralement que le sable contienne moins de (en poids) 0,03% d'oxyde de fer et moins de 0,008% d'oxyde de chrome. Le sable brut contient cependant habituellement ces impuretés en quantités supérieures à ces limites; la teneur en oxyde de fer du sable est fréquemment de 0,3% et peut même être supérieure à cette valeur à savoir 0,6% et, dans certains sables, cette teneur s'élève à 1%. Les procédés existants de purification du sable sont plutôt gênants.

Selon la présente invention le sable est purifié en étant fluidifié ou mis en turbulence avec du chlorure d'hydrogène de manière que le fer et le chrome soient convertis en halogénures volatils qui quittent la chambre de fluidification sous forme de gaz. La température régnant dans la chambre de fluidification ou turbulence est de 400 à 800°C et la demanderesse a constaté que si le sable doit être purifié dans la mesure exigée par les fabricants de verre, la température doit être d'au moins 500°C et de préférence, de 600 à 700°C. La demanderesse a constaté de manière surprenante qu'il est possible à ces températures de réduire les teneurs en fer et en chrome jusqu'aux limites peu élevées désirées pour une durée de séjour raisonnable dans la chambre de fluidification, tandis que dans les procédés dans lesquels le fer est extrait de minerai de fer par fluidification avec du chlorure d'hydrogène, il est extrêmement difficile en effet d'extraire plus de 95%

du fer.

Le travail à une température si élevée introduit des difficultés pratiques pour empêcher la corrosion de l'appareillage utilisé. A 400°C ou aux environs de cette température, le chlorure d'hydrogène commence à attaquer l'acier doux et à 550°C il commence même à attaquer l'acier inoxydable, son attaque de l'acier doux à 600°C étant extrêmement rapide.

La présente invention permet de surmonter ces difficultés en introduisant le chlorure d'hydrogène dans le fond de la chambre de fluidification à une température inférieure à 400°C, le sable se trouvant à une température suffisamment élevée que pour porter le contenu de la chambre de fluidification à la température de la réaction. L'équipement à travers lequel le chlorure d'hydrogène passe lors de son trajet vers la chambre de réaction peut par conséquent être réalisé en acier doux ou en acier inoxydable. Les températures précises du gaz et du sable dépendent évidemment de la température de réaction voulue et des proportions du gaz et du sable. De préférence, le gaz est aussi froid que possible. Lors de la mise en oeuvre du procédé, le gaz doit être récupéré pour des raisons économiques et il est recyclé, de manière appropriée. Bien qu'il puisse être refroidi au cours de ce recyclage, il ne doit pas nécessairement être ramené à la température ambiante. A titre d'exemple, le gaz peut être introduit à une température de 40°C et le sable peut être introduit à une température de 820°C de manière à obtenir une température de fonctionnement de 700°C dans le lit fluide ou turbulent.

Lorsqu'il entre dans la chambre de fluidification, le gaz atteint rapidement la température du lit et devient ainsi extrêmement corrosif. Etant donné que dans tous les pro-

cédés de fluidification, la chambre de fluidification possède
 normalement une enveloppe d'acier, celle-ci doit être garnie
 d'une matière réfractaire. Le gaz est introduit à travers une
 plaque distributrice de la manière habituelle et si cette pla-
 que est en acier, elle peut atteindre une température à laquel-
 le le gaz froid entrant sera porté si rapidement lors de son
 passage à travers elle qu'il la corrodera. Pour éviter ce phé-
 nomène, il est préférable d'isoler la plaque distributrice
 en la recouvrant d'une couche de matière réfractaire suffisam-
 ment épaisse que pour assurer que la plaque elle-même soit main-
 tenue à une température à laquelle il ^{ne} se produit sensiblement
 pas d'attaque chimique par le gaz entrant.

Dans les dessins ci-annexés les figures 1 et 2 illus-
 trént schématiquement une telle couche isolante. Dans la figure
 1, le réservoir porte la notation de référence 1 et la plaque
 distributrice en acier porte la référence 2. Cette plaque pos-
 sède des ouvertures 3 au-dessus de bandes métalliques 4 sur les-
 quelles le sable peut s'écouler à travers les ouvertures 3
 lorsque la fluidification ou turbulence s'arrête de manière à
 venir obturer les ouvertures 3. La plaque supporte une couche
 constituée d'un bloc de matière réfractaire 5 ou plusieurs de
 ces blocs lorsqu'on utilise un grand réservoir. Des passages
 6 sont forrés dans ce bloc de manière à coïncider avec les
 ouvertures 3. En cours de fonctionnement, le chlorure d'hydro-
 gène s'écoule vers le haut à travers les ouvertures 3 et les
 passages 6 de manière à former du sable dans un lit fluidifié
 7 au-dessus du bloc 5.

Dans la figure 2, le bloc 5 est remplacé par une cou-
 che de briques réfractaires 8 brisées dont les morceaux ou
 particules sont suffisamment grands pour ne pas être perturbés
 par le gaz fluidifiant.

Les réactions principales qui ont lieu dans la chambre de fluidification sont la conversion de l'oxyde de fer en chlorure ferrique et la conversion de l'oxyde de chrome en chlorure de chrome. Ces chlorures sont volatils et aux températures auxquelles la présente invention est mise en oeuvre, ils sont évacués sous forme de gaz. De la vapeur d'eau est également formée. Ainsi, le mélange de gaz qui quitte la chambre de fluidification contient du chlorure d'hydrogène, du chlorure ferrique et de la vapeur d'eau et se trouve à la même température que le lit fluidifié et ce gaz est par conséquent extrêmement corrosif vis-à-vis de l'acier. L'aménagement de conduites en matière qui résiste à l'attaque corrosive de ce mélange gazeux est extrêmement gênant et très coûteux et il est préférable de refroidir les gaz effluents à mesure qu'ils quittent la chambre. Ceci peut être effectué de manière appropriée en introduisant un gaz froid ou plus froid dans le mélange. Pour éviter d'introduire d'autres gaz qu'il serait plus tard nécessaire de séparer du chlorure d'hydrogène, il est préférable d'effectuer le refroidissement avec du chlorure d'hydrogène lui-même. La quantité de chlorure d'hydrogène ou d'autres gaz introduite pour le refroidissement doit être telle que la température du courant de gaz effluent soit réduite jusqu'à une valeur de sécurité mais non jusqu'à une valeur trop peu élevée, à savoir inférieure à 180°C. A une température si peu élevée, le chlorure ferrique peut se condenser, ce qui entraîne des difficultés pratiques, en particulier parce que le chlorure ferrique est extrêmement hygroscopique. Si les conduites pour les gaz effluents doivent être en acier doux, la température doit être ramenée jusqu'à une valeur inférieure à 400°C et, à titre d'exemple, les gaz quittant la chambre de fluidification à une température de 700°C peuvent être brusquement refroidis avec un volume égal de chlorure d'hydrogène

se trouvant à une température voisine de la température ambiante de manière à obtenir un mélange gazeux dont la température est d'environ 350°C. Le refroidissement brusque est obtenu de la meilleure façon en soufflant le gaz de refroidissement à travers un certain nombre d'ouvertures disposées autour de la partie supérieure de la chambre dans le mélange de gaz quittant la chambre par le sommet de celle-ci.

La chaleur contenue dans le sable chaud quittant le lit fluidifié peut avantageusement être utilisée pour préchauffer le sable frais introduit dans la chambre de fluidification dans un préchauffeur approprié.

Le degré de purification que l'on peut obtenir est montré par les résultats obtenus en traitant un sable qui contient de l'oxyde ferrique en quantité allant de 0,1 à 0,3%, de l'oxyde de chrome en quantités comprises entre 0,001 et 0,004% et 0,006% d'oxyde manganéux. Le reste du sable est constitué principalement de silice, bien qu'il contienne certaines traces de matières telles que l'oxyde d'aluminium. Des échantillons de ce sable sont fluidifiés à des températures de 400°C, 600°C et 700°C respectivement. L'analyse des échantillons obtenus montre que les impuretés ont été éliminées ou réduites comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Température de fluidification

		400°C	600°C	700°C
25	Fe ₂ O ₃	0,045	0,03	0,025
	Cr ₂ O ₃	0,0012	0,0008	0,0005
	MnO	0,003	-	-

Comme indiqué ci-dessus, il est extrêmement souhaitable de recycler le chlorure d'hydrogène et avant d'effectuer cette opération, il est nécessaire de séparer la vapeur d'eau

et les chlorures volatils de ce chlorure d'hydrogène. Une manière de réaliser cette opération consiste à laver le mélange gazeux froid avec de l'acide chlorhydrique aqueux et ensuite à sécher le gaz. Le lavage se traduit par la séparation du mélange gazeux en une fraction gazeuse contenant une certaine quantité de vapeur d'eau mais constituée de manière prédominante par de l'acide chlorhydrique et une fraction liquide constituée par une solution aqueuse de chlorure ferrique, de chlorure de chrome et d'acide chlorhydrique. En utilisant de l'acide chlorhydrique aqueux à une température appropriée pour le lavage, le chlorure d'hydrogène peut être considérablement refroidi, par exemple jusqu'à 150°C. La fraction gazeuse est de préférence refroidie davantage, séchée et recyclée. La solution aqueuse peut être refroidie jusqu'à provoquer la cristallisation du chlorure ferrique et du chlorure de chrome de manière à séparer ces composés de l'acide chlorhydrique aqueux.

Le mode préféré de récupération de chlorure d'hydrogène exempt de chlorures métalliques constitue une autre caractéristique de la présente invention et peut être utilisé pour récupérer du chlorure d'hydrogène d'autres mélanges gazeux contenant des chlorures.

Selon cette caractéristique de la présente invention, le mélange gazeux constitué de chlorure d'hydrogène, de vapeur d'eau et de vapeur de chlorures de métaux volatils est lavé par de l'acide sulfurique concentré si bien que le chlorure de métal volatil ou les chlorures de métaux volatils sont transformés en un précipité du sulfate ou des sulfates de métaux correspondants et que la vapeur est absorbée par l'acide, de l'acide chlorhydrique gazeux sec étant récupéré. La solubilité des sulfates de métaux précipités dans l'acide est peu élevée,

cette solubilité diminuant à mesure que la concentration de l'acide augmente. Pour assurer que l'entière de la vapeur soit absorbée dans l'acide, il est souhaitable que la concentration de l'acide soit d'au moins 70% et cette concentration est de préférence de 77%.

L'acide sulfurique est chauffé au contact des gaz cruds et il n'est pas souhaitable de lui laisser atteindre une température trop élevée. Par conséquent, la température des gaz portés au contact de l'acide sulfurique ne doivent pas avoir une température supérieure à 300°C ou au plus à 350°C.

Le lavage peut être effectué dans n'importe quel appareil approprié tel qu'un laveur de Ecabody, des moyens étant prévus pour enlever les sulfates de métaux précipités sous forme d'une suspension dans l'acide. Cette suspension peut ensuite être amenée à passer dans une centrifugeuse ou un filtre de manière à séparer le sulfate précipité de l'acide sulfurique. Si l'acide doit être recyclé, il peut être nécessaire de le refroidir avant de le ramener au laveur, un refroidisseur au carbone étant approprié à cette fin. A titre d'exemple, la température de l'acide amené dans le laveur est de 30°C et la température de l'acide enlevé du laveur est de 60°C avant que cet acide ne soit refroidi. L'acide lui-même, après élimination des sulfates précipités et refroidissement, peut être recyclé dans le laveur. De l'acide sulfurique frais d'une force d'environ 95% peut être ajouté de manière à maintenir la concentration de l'acide de recyclage à la valeur désirée.

Si le gaz à laver est introduit dans le laveur à une température telle que 350°C, l'évaporation locale de l'acide sulfurique produit un brouillard d'acide qui ne sera pas complètement reabsorbé dans l'acide sulfurique. Ce brouillard

sera entraîné par le mélange gazeux d'acide chlorhydrique et il est essentiel qu'il soit séparé de l'acide chlorhydrique purifié avant que ce dernier ne soit recyclé. Par conséquent, le gaz quittant le laveur doit passer par un filtre ou par un

5 appareil de précipitation électrostatique ou un équipement analogue pour éliminer le brouillard. Un autre procédé pour extraire les chlorures volatils du mélange gazeux refroidi quittant la chambre de fluidification consiste à refroidir ce courant de gaz dans un condenseur jusqu'à une température à laquelle le

10 chlorure ferrique et le chlorure de chrome sont condensés du gaz à l'état anhydre, de préférence à une température d'environ 180°C et à évacuer les solides. Cependant, le courant de gaz contient encore de petites quantités des chlorures et également une certaine quantité de vapeur d'eau. Pour éliminer

15 ces dernières impuretés, le gaz est de préférence lavé par de l'acide sulfurique concentré de la manière décrite ci-dessus.

REVENDEICATIONS.

1.- Procédé pour la purification du sable, caractérisé en ce que on fluidifie le sable ou on le rend turbulent avec

20 du chlorure d'hydrogène dans un lit de fluidification ou de turbulence à une température comprise entre 400°C et 800°C, le chlorure d'hydrogène étant introduit au fond de la chambre de fluidification à une température inférieure à 400°C et le sable étant introduit dans la chambre de fluidification à une

25 température suffisamment élevée que pour amener le lit fluidifié à la température de réaction voulue.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température du lit est de 600 à 700°C.

3.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on introduit le chlorure

30 d'hydrogène dans la chambre de fluidification à travers une plaque distributrice en acier qui est recouverte par une couche

de matière réfractaire suffisamment épaisse pour assurer que la plaque elle-même soit maintenue à une température à laquelle elle ^{ne} subit sensiblement pas d'attaque chimique par le gaz entrant.

5 4.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce que les gaz effluents sont refroidis à mesure qu'ils quittent la chambre.

10 5.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue le refroidissement en introduisant une quantité de gaz froid ou moins chaud dans le gaz effluent.

6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement est le chlorure d'hydrogène.

15 7.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on sépare le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi dans les gaz effluents des chlorures volatils de métaux et de la vapeur d'eau et en ce qu'on récupère le chlorure d'hydrogène et le recycle.

20 8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que les gaz effluents sont refroidis et lavés par de l'acide chlorhydrique aqueux de manière à séparer les chlorures métalliques volatils et en ce que la fraction gazeuse résiduelle constituée de manière prédominante de chlorure d'hydrogène est ensuite refroidie jusqu'à une température inférieure à 100°C séchée et recyclée.

25 9.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que les gaz effluents sont refroidis jusqu'à une température inférieure à 350°C et sont lavés par de l'acide sulfurique aqueux concentré afin d'obtenir du chlorure d'hydrogène sensiblement pur qui peut être recyclé.

10.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que le chlorure d'hydrogène passe à travers un filtre ou dans un appareil de précipitation électrostatique de manière à enlever tout brouillard d'acide sulfurique qu'il pourrait
5 contenir avant d'être recyclé.

11.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'acide sulfurique aqueux concentré possède une concentration d'au moins 70%.

12.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que les gaz effluents sont refroidis dans un condenseur à une température à laquelle les chlorures métalliques volatils sont condensés et en ce que la fraction gazeuse résiduelle est lavée par de l'acide sulfurique concentré en vue d'obtenir du chlorure d'hydrogène sensiblement pur pouvant être recyclé.
10

13.- Sable purifié par le procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6.
15

BRUXELLES, le 29 Octobre 1965
P. pour *The United Steel
Companies Limited*
P. P^{re} A. VANDER HAEGHEN



671694

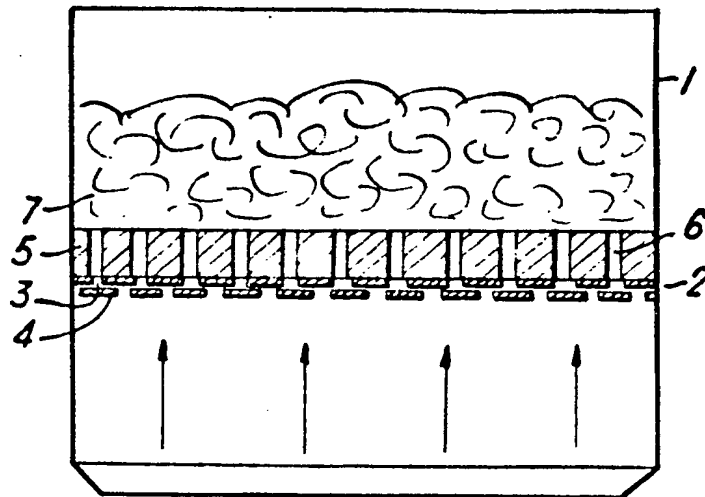


Fig. 1.

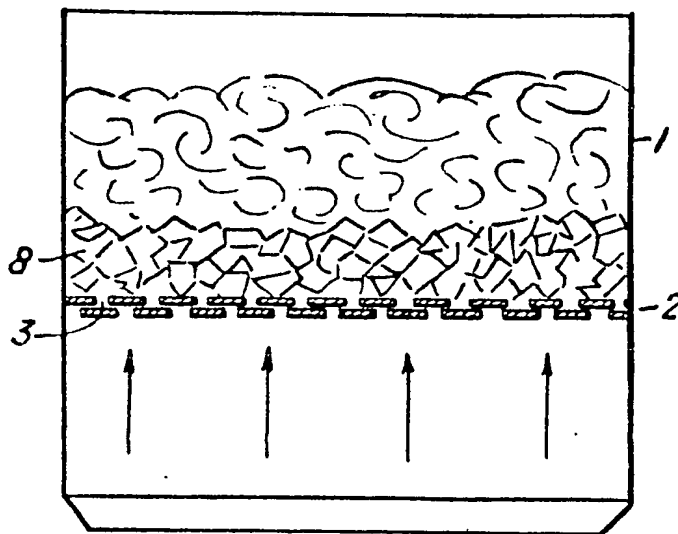


Fig. 2.

MADE IN THE U.S.A. 19 October 1965
 P. P. A. VANDER HAEGHEN
 The United Steel Companies Limited

